

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/18474 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 63/668, C11D 3/37**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/03293

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 43 604.8 2. September 2000 (02.09.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SASOL GERMANY GMBH [DE/DE]; Überseering 40, 22297 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOCH, Herbert [DE/DE]; Pfarrer-Trockel-Pätkken 14, 46348 Raesfeld (DE). SCHOENKAES, Udo [DE/DE]; Kantstrasse 43, 45721 Haltern (DE).

(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner & Gauger, Parkstrasse 1, 21244 Buchholz (DE).

(54) Title: FREE-FLOWING, AMPHIPHILIC, NON-IONIC OLIGOESTERS

(54) Bezeichnung: FLIESSFÄHIGE, AMPHIPHILE UND NICHTIONISCHE OLIGOESTER

(57) Abstract: The invention relates to amphiphilic, non-ionic oligoesters that are free-flowing at an ambient temperature. Said oligoesters are produced by reacting dicarboxylic acid compounds, polyol compounds of water-soluble alkylene oxide addition products and optionally diol compounds. The invention also relates to detergent formulations and concentrates containing the aforementioned oligoesters and the use of oligoesters as additives in detergents, in particular for cleaning hard surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur fliessfähige, amphiphile, nichtionische Oligoester hergestellt durch Umsetzung von Dicarbonsäure-Verbindungen, Polyol-Verbindungen wasserlöslichen Alkylenoxid-Anlagerungsprodukten und ggf. Diol-Verbindungen, darüber hinaus Reinigungsformulierungen und Konzentrate enthaltend oben bezeichnete Oligoester und die Verwendung der Oligoester als Additiv in Reinigungsmitteln, insbesondere zur Reinigung harter Oberflächen.

WO 02/18474 A1

Fließfähige, amphiphile und nichtionische Oligoester

Gegenstand der Erfindung sind bei Raumtemperatur fließfähige, amphiphile, nicht-ionische Oligoester hergestellt durch Umsetzung von Dicarbonsäure-Verbindungen, 5 Polyol-Verbindungen, wasserlöslichen Alkylenoxid-Anlagerungsprodukten und ggf. Diol-Verbindungen, darüber hinaus Reinigungsformulierungen und Konzentrate enthaltend oben bezeichnete Oligoester und die Verwendung der Oligoester als Additiv in Reinigungsmitteln, insbesondere zur Reinigung harter Oberflächen.

10 Moderne Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen unterliegen einem ständigen Prozess der Leistungsoptimierung. Dabei gilt grundsätzlich das Prinzip: „Höhere Wasch-/ Reinigungsperformance bei gleicher oder niedrigerer Einsatzkonzentration“. Diesem Trend wird u.a. Rechnung getragen durch die Entwicklung und den Einsatz von Additiven, die schon bei geringer Einsatzkonzentration die Reinigungsleistung der Rezepturen verstärken. Dabei besteht insbesondere Bedarf an Additiven, die sich durch Multifunktionalität auszeichnen und eine Darreichungsform 15 aufweisen, die eine leichte Verarbeitung in den modernen Wasch- und Reinigungsmitteln gewährleistet.

20 Es ist eine Vielzahl unterschiedlicher Poly- und Oligoesterverbindungen als sogenannte „Soil-Release-/Soil-Repellent – Polymere“ bekannt. Aufgabe dieser Verbindungen ist es, zu verhindern, daß abgelöste Schmutzstoffe sich wieder auf dem Gewebe absetzen und somit zu einer Vergrauung führen. Unter diesen sind auch vernetzte amphiphile Oligoesterverbindungen, welche trifunktionelle bzw. höherfunktionelle 25 Monomerbausteine enthalten, bekannt.

30 Aus der EP 0 752 468-A2 sind wasserlösliche Copolymere mit Soil-Release-Eigenschaften bekannt, die als Monomereinheiten Polyethylenglykole und/oder verschlossene Polyethylenglykole, eine oder mehrere aromatische, ggf. sulfonierte, Dicarbonsäuren und mindestens 30 mol% eines Polyols mit mindestens 3 Hydroxylgruppen enthalten. Die in der EP 0 752 468-A2 beschriebenen Produkte sind 35 wachs- oder harzartige Feststoffe.

35 Die EP 0 442 101-B1 offenbart Polyester, die erhältlich sind durch Kondensation von

- a.) Carbonsäuren mit mind. 2 Carboxylgruppen, deren Estern, Anhydriden oder Mischungen
- b.) Glycerin, Pentaerythrit, Oligoglycerin und/oder Additionsprodukten von 1 bis 5 mol mindestens eines Alkylenoxids mit 2 bis 3 C-Atomen an 1 mol der genannten Alkohole, sowie
- c.) wasserlöslichen Anlagerungsprodukten von 5 bis 80 mol mindestens eines Alkylenoxids an 1 mol C₈-C₂₄-Alkohol, C₆-C₁₈ Alkylphenol oder C₈-C₂₄ Alkylamin.

10 Die beschriebenen Polyester sind wachsartig fest und werden als vergrauungshemmende und schmutzablösungsfördernde Zusätze zu pulverförmigen und flüssigen Waschmittelformulierungen eingesetzt.

15 WO 99/09125-A1 beschreibt amphiphile Polymere auf Basis von Polyester mit einkondensierten acetalischen Gruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, sowie ihren Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln.

20 Aus DE 198 26 356-A1 sind Oligoester als schmutzablösende Wäschereinigungsmittel bekannt, die durch Polykondensation von

- (a) 40 bis 52 mol% einer oder mehrerer Dicarbonsäuren oder deren Ester
- (b) 10 bis 40 mol% Ethylenglykol und/oder Propylenglykol
- (c) 3 bis 20 mol% Polyethylenglykol
- (d) 0,5 bis 10 mol% eines wasserlöslichen Anlagerungsproduktes von 5 bis 80 mol eines Alkylenoxids an 1 mol C₁-C₂₄-Alkohol, C₆-C₁₈-Alkylphenol oder C₈-C₂₄ Alkylamin sowie
- (e) 0,4 bis 10 mol% eines oder mehrerer Polyole mit 3 bis 6 Hydroxylgruppen erhalten werden. Gemäß Beispiel 1 der DE 198 26 356-A1 sind die erhältlichen Oligoester Feststoffe.

30 Merkmal der bekannten Soil-Release-/Soil-Repellent-Polymere ist ihre Wirksamkeit bei der Faserreinigung, insbesondere bei der Reinigung von Polyester-/ Polyamidgeweben bzw. deren Mischungen mit Baumwolle. Die Wirkungsweise beruht im wesentlichen auf einer Modifizierung der hydrophoben Faseroberfläche mit Hilfe des hydrophilierenden Polymers.

35 Der Feuchtigkeitstransport (Wasserabsorption und Saugfähigkeit) wird bei den mit dem Soil-Release-Polymer behandelten hydrophoben Geweben, wie Polyester-, Po-

lyamidgewebe oder deren Mischungen mit Baumwolle, erheblich verbessert. Außerdem verleihen die Polymere den Stoffen antistatische und Gleiteigenschaften, wodurch die Handhabung dieser Fasern in der Textilverarbeitung erleichtert wird. Die Behandlung des Gewebes mit dem Soil-Release-Polymer ist als eine Art Imprägnierung zu verstehen, d.h. das Schmutzlösepolymer verbleibt für mehrere Waschcyclen auf der Faser.

Die bekannten Poly-/Oligoester haben den Nachteil, dass sie nur eine geringe Wirkung als Additiv in Formulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, wie z.B. Kunststoffe, Metall, Glas, Keramik etc. besitzen. Weiterhin liegen viele der Produkte als Feststoffe vor. Dies erschwert die Einarbeitung der Oligoester in Formulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, die im Regelfall flüssig, pastös oder gelartig vorliegen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten amphiphilen Oligoester ist ihre geringe physikalische Stabilität in flüssigen oder gelartigen Formulierungen. Diese führt im wesentlichen zum Absetzen von Feststoffpartikeln in der fertigen Reinigungsformulierung. Zum Teil werden die amphiphilen Oligoester als wässrige Dispersionen angeboten mit den Nachteilen eines geringen Aktivgehaltes von < 20%, sowie der Separation von Feststoffpartikeln während der Lagerung der wässrigen Dispersionen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen der eingangs beschriebenen Art zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere die Fähigkeit besitzen, die Reinigungsleistungen von Formulierungen zur Reinigung harter Oberflächen zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch bei Raumtemperatur fließfähige, amphiphile und nichtionische Oligoester, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligoester durch Umsetzung, vorzugsweise Polykondensation, von

- (A) 20 bis 50 mol%, vorzugsweise 30 bis 40 mol%, einer oder mehrerer Dicarbonsäure-Verbindungen,
- (B) 10,1 bis 29,9 mol%, vorzugsweise 15 bis 29 mol%, einer oder mehrerer Polyol-Verbindungen mit mindestens 3 OH-Gruppen,
- (C) 10,1 bis 50 mol%, vorzugsweise 20 bis 40 mol%, eines oder mehrerer wasserlöslicher Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte eines oder mehrer C₂- bis C₄-Alkylenoxide an einen C₁- bis C₆- Alkohol im Molverhältnis 4 bis 100 Mol, vorzugsweise 4 bis 30 Mol, Alkylenoxid, zu 1 Mol Alkohol und ggf.

(D) ggf. 0 bis 30 mol%, vorzugsweise 0,1 bis 30 mol%, einer oder mehrerer Diol-Verbindungen

hergestellt sind. Die obigen Angaben in mol% gelten abschließend und jeweils unabhängig voneinander und nehmen Bezug auf die Summe der Komponenten (A) bis (D). Der Oligoester ist hergestellt unter Verwendung von im wesentlichen keiner weiteren Komponente.

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

10 Die Angabe „bei Raumtemperatur“ steht für Temperaturen von 15 bis 25 °C, insbesondere 20°C. Fließfähig heißt bei Raumtemperatur unter der eigenen Schwerkraft fließend. Verbindungen im Sinne des Hauptanspruchs der vorliegenden Erfindung sind organische Verbindungen die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach Umsetzung, d.h. Einbau in das Oligomer, keine weiteren Atome aufweisen. 15 Dies bedeutet etwa, daß die Dicarbonsäure-Verbindungen nach Einbau in den Oligoester neben Carboxyl-Gruppen, auch Carbonyl- oder Hydroxy-Gruppen tragen können, aber z.B. keine Sulfonyl- oder Halogengruppen aufweisen.

20 Als Dicarbonsäure-Verbindung (A) können aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren bzw. deren Ester oder Anhydride eingesetzt werden. Die Dicarbonsäure-Verbindungen weisen – bezogen auf die Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäure-Gruppe – vorzugsweise 3 bis 40 Kohlenstoffatome auf. Aromatische Dicarbonsäure-Verbindungen können erfindungsgemäß insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, deren Mono- und Dialkylester mit C₁- bis C₅-Alkoholen, wie z.B. Dimethylterephthalat sein, wobei auch Gemische dieser Verbindungen möglich sind. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäure-Verbindungen sind Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Maleinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- und Sebacinsäure-dialkylester. Besonders bevorzugt werden Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure sowie deren Dimethyl-, 25 Diethyl-, Dipropyl- und Dibutylester eingesetzt.

30

35 Die Polyol-Verbindungen (B) weisen vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele für die Polyol-Verbindungen (B) mit mindestens 3 OH-Gruppen sind, zu nennen: Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,3-Hexantriol, Sorbit, Mannit, Mono-, Di- und Triglycerin, 1,2,3-Butantriol, 1,2,4-Butantriol. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von Glycerin.

Beispiele für Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte (C) sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid bzw. deren Mischungen an aliphatische C₁-bis C₆- Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Methanol.

5

Als Diol-Verbindung (D) können erfindungsgemäß beispielsweise Ethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-Butylenglykol, 3-Methoxy-1,2-propylenglykol sowie deren Dimere und Trimere eingesetzt werden. Die Diol-Verbindung (D) weist vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Grundsätzlich sind auch Mischungen verschiedener Diole möglich. Bevorzugt ist der Einsatz von Ethylenglykol und/oder Propylenglykol.

10

Die Synthese der Oligoester kann in Form einer direkten Umsetzung aller Monomerbausteine in einem Schritt erfolgen, so dass statistische Polymere erhalten werden. Eine andere Herstellungsweise ist eine Mehrschrittsynthese z.B. derart, dass 15 eine Vorkondensation verschiedener Bausteine erfolgt.

15

Grundsätzlich werden bei der Synthese Temperaturen von ca. 80 bis 350 °C und Drücke von Normaldruck bis kleiner 1 mbar eingestellt. Vorzugsweise wird die 20 Kondensation in dem Temperaturbereich von 150 bis 280 °C in Gegenwart der üblichen Polykondensations- und Umesterungskatalysatoren durchgeführt. Dabei können die gewichtsmittleren Molmassen der erzeugten Polymere gezielt eingestellt werden. Diese liegen vorzugsweise zwischen 2000 und 5000 g/mol.

20

Als Katalysatoren eignen sich in der Literatur beschriebene Verbindungen. Werden 25 als Dicarbonsäure-Verbindung (A) die freien Dicarbonsäuren oder die Anhydride verwendet, so ist p-Toluolsulfonsäure der bevorzugte Katalysator. Für Dicarbonsäurealkylester als Dicarbonsäure-Verbindung (A) werden die üblichen Umesterungskatalysatoren, wie beispielsweise Zinkacetat, Mischungen aus Calciumacetat 30 und Antimonoxid, Stannane oder Tetraalkoxytitanate, wie Titanatetraisobutanolat oder Titanatetraisopropanolat eingesetzt.

30

Die Kondensation kann in Gegenwart von Antioxidantien durchgeführt werden, z.B. 35 von substituierten Phenolen, wie beispielsweise 2,5-Ditertiärbutylphenol, 2-Methylcyclohexyl-4,6-dimethylphenol, phosphoriger Säure oder anderen üblicherweise hierfür verwendeten Antioxidantien. Diese Verbindungen verhindern oxidative Verfärbungen der Polyester während der Kondensation.

5 Soweit die Farbe der erfindungsgemäßen Oligoester weiterhin nicht zufriedenstellend ist, können diese einer Nachbehandlung unterzogen werden. Eine übliche Nachbehandlung ist beispielsweise eine Bleichung mit Wasserstoffperoxid, die zu einer deutlichen Farbaufhellung führt.

10 Die erfindungsgemäßen Oligoester können in unterschiedlicher Weise in Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Sie sind bei Raumtemperatur fließfähig und können ohne weitere Bearbeitung als Additiv in die Reinigungsmittelprodukte eingebracht werden. So können zum Beispiel die Oligoester durch Einröhren bzw. Eindispersieren in flüssige oder gelförmige Reiniger eingearbeitet werden.

15 Grundsätzlich können diese Verbindungen auch in Form einer Matrix eingesetzt werden. Unter Matrix ist hierbei die Abmischung der Oligoester mit z.B.

- nichtionischen Tensiden, wie z.B. Alkoholethoxylaten, Alkoholpropoxylaten, gemischten Alkoholalkoxylaten, Alkylpolyglucosiden, Glukoseamiden,
- Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, gemischten Polyalkylenglykolen,
- Lösungsmitteln wie Isopropanol, Propylenglykol, Glykolether, Wasser etc. zu verstehen.

20 Durch die Abmischung bzw. die Konfektionierung mit anderen Produkten können z.B. noch besser fließfähige Produkte niedriger Viskosität erhalten werden.

25 Die erfindungsgemäßen Oligoester können auch auf Trägermaterialien, wie z.B. Zeolithe, Phosphate, Citrate, Natriumsulfat, etc. aufgebracht werden und dadurch z.B. in rieselfähige pulverförmige Compounds überführt werden. Derartige Compounds können vorteilhaft in pulverförmigen Reinigern, granulatförmigen Reinigern, und extrudierten und festen Reinigungsmassen eingesetzt werden.

30 Dabei erweist es sich als vorteilhaft, Produkte einzusetzen, die generell Formulierungs-Bestandteil der Reinigungsformulierungen darstellen.

35 Die erfindungsgemäßen Oligoester können in einer Vielzahl von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Die Oligoester weisen eine gute Verträglichkeit mit marktüblichen Reinigungsmittelformulierungen auf. Die Einsatzkonzentration an Oligoester in den Formulierungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Produkte

wird die Reinigungsleistung gesteigert und die Neigung zur Wiederanschmutzung der gereinigten Oberfläche verringert.

5 Bei den Reinigungsmitteln kann es sich um stark schäumende Einstellungen handeln, oder um schaumarme Reinigungsmittel, wie sie häufig in technischen Reinigerprodukten vorliegen. Die Formulierungen können zur manuellen und maschinellen Reinigung verwendet werden.

10 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können z.B. als Reiniger für harte Oberflächen in Haushalt und Gewerbe eingesetzt werden.

15 Neutrale Formulierungen werden z.B. als Allzweckreiniger im Haushalt oder zur Reinigung von Fahrzeugen verwendet. Saure Einstellungen, die u.a. kalklösende Wirksamkeit haben, werden z.B. im Sanitärbereich oder als Badreiniger eingesetzt, während alkalische Formulierungen beispielsweise als Universal-, Fußboden- und Glasreiniger Anwendung finden. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert der Zusammensetzung bzw. Formulierung, in der die erfindungsgemäßen Oligoester eingesetzt werden, 3 bis 9.

20 Weitere Beispiele für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für harte Oberflächen sind z.B. Reiniger für Kunststoffoberflächen, Computergehäusereiniger, Auto- und Felgenreiniger, LKW-Planenreiniger, flüssige, gelförmige und blockförmige WC-Reiniger und Möbelpolituren.

25 Die Oligoester können auch als Additive in textilen Reinigungsmitteln, wie Vollwaschmitteln, Feinwaschmitteln, Gardinenwaschmitteln, Colorwaschmitteln, Teppichreinigungsmitteln, Imprägniermitteln, etc. eingesetzt werden.

30 Darüber hinaus können die Oligoester auch in Wäscheweichspülmitteln eingesetzt werden. Der Zusatz der Produkte zu den Wäscheweichspülern, die üblicherweise hauptsächlich kationische Tenside enthalten, verbreitert das Wirkungsspektrum des Weichspülproduktes, da die kationischen Tenside bevorzugt auf natürlichen Textilfasern, wie z.B. Baumwollgewebe, wirken. Die erfindungsgemäßen Oligoester erweitern das Wirkungsspektrum auf synthetische Fasermaterialien, insbesondere polyesterhaltigen Gewebearten. Die nichtionischen Oligoester weisen eine gute Verträglichkeit mit kationischen Weichspülerrohstoffen auf und können daher gemeinsam in der Wäschennachbehandlung und Wäschepflege eingesetzt werden.

Beispiel 1

5 In einem 2 l Mehrhalskolben mit Glasrührer, Heizbad, Schutzgaseinleitung, Destillationsaufsatz, Füllkörperkolonne, Destillationsbrücke, Vakuumverteiler, Destillationskolben, Kühlfalle und Innenthermometer wurden insgesamt 640 g (1,45 mol) Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (MARLIPAL® 1/12 der CONDEA Chemie GmbH), 388 g (2,0 mol) Dimethylterephthalat, 110,5 g (1,2 mol) Glycerin, 145,8 g (1,4 mol) Neopentylglykol, 1,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

10 15 Die Reaktionsmischung wurde langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen. Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230°C aufgeheizt. Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Diol-/Polyolgemisch wurde dabei als Destillat aufgefangen.

20 Nachdem der Oligoester eine Hydroxylzahl von ca. 90 mg KOH/g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes, niedrigviskoses Öl vor.

25 **Beispiel 2**

In Analogie zu Beispiel 1 wurden insgesamt 883 g (2,0 mol) Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (MARLIPAL® 1/12 der CONDEA Chemie GmbH), 534 g (2,75 mol) Dimethylterephthalat, 227,9 g (2,5 mol) Glycerin, 68,3 g (1,1 mol) Monoethylenglykol, 1,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat zur Reaktion gebracht.

30 35 Nachdem der Oligoester eine Hydroxylzahl von 112 mg KOH/g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes, niedrigviskoses Öl vor.

Beispiel 3

In Analogie zu Beispiel 1 wurden insgesamt 1168 g (2,65 mol) 5 Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (MARLIPAL® 1/12 der CONDEA Chemie GmbH), 437 g (2,25 mol) Dimethylterephthalat, 165,8 g (1,8 mol) Glycerin, 1,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat zur Reaktion gebracht.

10 Nachdem der Oligoester eine Hydroxylzahl von 68 mg KOH/g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes Öl vor.

Beispiel 4

15 In Analogie zu Beispiel 1 wurden insgesamt 800,0 g (1,8 mol) Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (MARLIPAL® 1/12 der CONDEA Chemie GmbH), 485,5 g (2,5 mol) Dimethylterephthalat, 184,2 g (2,0 mol) Glycerin, 95,1 g (1,25 mol) 1,2-Propylenglykol, 1,0 g 20 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat zur Reaktion gebracht.

Nachdem der Oligoester eine Hydroxylzahl von 106 mg KOH/g Substanz erreicht 25 hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes, viskoses Öl vor.

Beispiel 5: Reinigungsleistung an harten Oberflächen

Die Reinigungsleistung wurde entsprechend der Prüfmethode des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel zur Gebrauchswertbestimmung von Allzweckreinigern 30 bestimmt (Qualitätsnorm des Industrieverbandes Putz- und Reinigungsmittel e.V. (IPP), Frankfurt a.M.; Qualitätsnorm für Fußbodenpflege und Fußbodenreinigungsmittel; Seifen Öle Fette Wachse, 112(10)1986). Bei diesem Scheuertest wird eine testverschmutzte Kunststofffolie mit Hilfe eines Schwämmchens, das mit der Reinigungslösung getränkt ist, unter definierten Bedingungen gewischt. Die Prüfkonzentration 35 betrug 1 g Tensid/l Reinigungslösung. Der IPP-Testschmutz war eine Mischung aus Benzin, Öl und Rußpigmenten. Durch die Reinigungsprozedur wurde der

Schmutz von der Kunststoffoberfläche entfernt. Der Reinigungseffekt wurde mit Hilfe eines Farbmessgerätes als Aufhellung gegen den unbehandelten weißen Schmutzträger ermittelt.

5 Die Reinigungsleistung der marktgängigen Allzweckreiniger APC Marktprodukt I und APC Marktprodukt II und der APC Formulierung III wurde mit Hilfe des Scheuertests ermittelt. Dann wurden den Reinigungsprodukten die erfindungsgemäßen Oligoester in Konzentrationen von 0,5; 1,0 bzw. 1,5 Gew.% (bezogen auf die Gesamtformulierung) zugesetzt und erneut die Reinigungsleistung bestimmt. Es
10 wurden Mehrfachbestimmungen ausgeführt und die Mittelwerte berechnet.

APC Marktprodukt I

Der GENERAL[®] Bergfrühling (UBA 0416 4747)

15 Allzweckreiniger auf Basis Alkoholethersulfat, Alkohol-EO-PO, Seife und Isopropanol. WAS (waschaktive Substanz) -Gehalt: 9.5 Gew.%

	Oligoester		Oligoester	
	Beispiel 2	Aufhellung	Beispiel 3	Aufhellung
	in Gew.%	in %		in Gew.%
		57		57
	0,5	65	0,5	68
	1,0	76	1,0	75
25	1,5	79	1,5	78

30 Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Oligoester konnte die Reinigungsleistung signifikant gesteigert werden. Dagegen bewirkte der Zusatz des Handelsproduktes ZELCON[®] 5126 (1 Gew.% Polymer, Hersteller: DuPont) zu APC Marktprodukt I keine Verbesserung der Aufhellung.

APC Marktprodukt II

Meister PROPER® (UBA 0673 3121)

Allzweckreiniger auf Basis Fettalkoholsulfat, Alkoholethoxylat, Cumolsulfonat, Citrat und Isopropanol. WAS- Gehalt: 8 Gew.%

5

	Oligoester		Oligoester	
	Beispiel 2	Aufhellung	Beispiel 3	Aufhellung
	in Gew.%	in %	in Gew.%	in %
10	-	50	-	50
	0,5	54	0,5	62
	1,0	61	1,0	71
	1,5	65	1,5	75

Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Oligoester konnte die Reinigungsleistung
15 signifikant gesteigert werden.**APC Formulierung III (Angaben in Gew.%)**MARLON® A 350 (*LAS-Na, CONDEA Chemie*) 16,0 %20 MARLIPAL® 24/70 (*C12-C14-Alkohol-7EO, CONDEA Chemie*) 8,0 %SERDOLAMIDE® PPF 67 (*Kokosfettsäurediethanolamid, CONDEA Servo*) 0,5 %

Wasser ad 100

WAS-Gehalt 16,5 %

pH-Wert (unverdünnt) ca. 8

25

	Oligoester		Oligoester	
	Beispiel 2	Aufhellung	Beispiel 3	Aufhellung
	in Gew.%	in %	in Gew.%	in %
30	-	53	-	53
	0,5	55	0,5	55
	1,0	70	1,0	75

Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Oligoester konnte die Reinigungsleistung
signifikant gesteigert werden.

35

Beispiel 6: Verträglichkeit mit Reinigungsmittelformulierungen

Zur Prüfung der Verträglichkeit wurden die erfindungsgemäßen Oligoester durch 5 Röhren bei Raumtemperatur in Reinigungsmittelprodukte eingearbeitet. Das Aussehen und die Homogenität der Reinigungsmittel wurde direkt nach der Einarbeitung und nach 4-wöchiger Lagerung bei Raumtemperatur beurteilt.

Die Oligoester weisen eine gute Verträglichkeit mit den Reinigungsmittelformulierungen auf. Sie konnten in die Testprodukte APC Marktprodukt I, APC Marktprodukt II und APC Formulierung III homogen und lagerungsstabil eingearbeitet werden. 10

Reiniger	Oligoester Einsatzmenge in Gew.%		Aussehen nach Einarbeitung	Nach 4 Wochen Lagerung bei RT
	Beispiel 2	Beispiel 3		
APC Marktprodukt I	0,5	-	Klar	Klar
APC Marktprodukt I	1,0	-	Klar	Klar
APC Marktprodukt I	1,5	-	Klar	Klar
APC Marktprodukt II	0,5	-	Klar	Klar
APC Marktprodukt II	1,0	-	Klar	Klar
APC Marktprodukt II	1,5	-	Klar	Klar
APC Marktprodukt II	-	0,5	Klar	Klar
APC Marktprodukt II	-	1,0	Klar	Klar
APC Marktprodukt II	-	1,5	Klar	Klar
APC Formulierung III	0,5	-	Klar	Klar
APC Formulierung III	1,0	-	Klar	Klar
APC Formulierung III	-	0,5	Klar	Klar
APC Formulierung III	-	1,0	Klar	Klar

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur fließfähige, amphiphile und nichtionische Oligoester,
dadurch gekennzeichnet, dass die Oligoester durch Umsetzung von
 - (A) 20 bis 50 mol% einer oder mehrerer Dicarbonsäure-Verbindungen,
 - (B) 10,1 bis 29,9 mol% einer oder mehrerer Polyol-Verbindungen mit mindestens 3 OH-Gruppen,
 - (C) 10,1 bis 50 mol% eines oder mehrerer wasserlöslicher Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte eines oder mehrer C₂- bis C₄- Alkylenoxide an einen C₁- bis C₆- Alkohol im Molverhältnis 4 bis 100 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Alkohol und
 - (D) 0 bis 30 mol% einer oder mehrerer Diol-Verbindungen erhältlich sind.
2. Oligoester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 10 mol% der Diol-Verbindung (D) eingesetzt werden.
3. Oligoester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid-Anlagerungsprodukt (C) ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 40 mol, vorzugsweise 4 bis 30 Mol, Ethylenoxid an Methanol ist.
4. Oligoester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gewichtsmittlere Molmasse des Oligoesters kleiner 5000 g/mol ist.
5. Oligoester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gewichtsmittlere Molmasse zwischen 2000 und 5000 g/mol liegt.
6. Oligoester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die gewichtsmittlere Molmasse des Alkylenoxid-Anlagerungsproduktes (C) kleiner als 500 g/mol ist.
7. Reinigungsformulierung enthaltend 0,01 bis 20 Gew.%, Oligoester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

8. Konzentrat enthaltend 50 bis 95% Oligoester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und weiterhin eine oder mehrere der nachfolgend genannten Komponenten: nichtionische Tenside, Polyalkylenglykole, Alkylenglykole und Wasser.

5

9. Verwendung der Oligoester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additive in Reinigerformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen.

10

10. Verwendung der Oligoester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in Vollwaschmitteln, Feinwaschmitteln, Colorwaschmitteln, Gardinenwaschmitteln, Wäscheweichspülern sowie Teppichreinigungs- und Imprägniermitteln.

11. Verwendung der Oligoester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in Haarbehandlungsmitteln.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
101/DE 01/03293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G63/668 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 35 715 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 25 February 1999 (1999-02-25) example 2 ---	1
Y	EP 0 752 468 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8 January 1997 (1997-01-08) claims 1,3; examples 1-3 ---	1
Y	DE 198 26 356 A (CLARIANT GMBH) 16 December 1999 (1999-12-16) claim 1 ---	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2001

Date of mailing of the international search report

07/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP, 'DE 01/03293

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19735715	A	25-02-1999	DE	19735715 A1		25-02-1999
			CN	1270625 T		18-10-2000
			WO	9909125 A1		25-02-1999
			EP	1005519 A1		07-06-2000
			HU	0004311 A2		28-04-2001
			JP	2001515125 T		18-09-2001
<hr/>						
EP 0752468	A	08-01-1997	CA	2180221 A1		07-01-1997
			EP	0752468 A2		08-01-1997
			US	5786318 A		28-07-1998
<hr/>						
DE 19826356	A	16-12-1999	DE	19826356 A1		16-12-1999
			CN	1239107 A		22-12-1999
			EP	0964015 A1		15-12-1999
			JP	2000026492 A		25-01-2000
			US	6153723 A		28-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II nationales Aktenzeichen

RU/DE 01/03293

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G63/668 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 35 715 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 25. Februar 1999 (1999-02-25) Beispiel 2 ---	1
Y	EP 0 752 468 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8. Januar 1997 (1997-01-08) Ansprüche 1,3; Beispiele 1-3 ---	1
Y	DE 198 26 356 A (CLARIANT GMBH) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Anspruch 1 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- ° A° Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ° E° älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- ° L° Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ° O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ° P° Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- ° T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ° X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ° Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ° & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. November 2001	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 07/12/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Von Kuzenko, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

DE 01/03293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19735715	A	25-02-1999	DE CN WO EP HU JP	19735715 A1 1270625 T 9909125 A1 1005519 A1 0004311 A2 2001515125 T		25-02-1999 18-10-2000 25-02-1999 07-06-2000 28-04-2001 18-09-2001
EP 0752468	A	08-01-1997	CA EP US	2180221 A1 0752468 A2 5786318 A		07-01-1997 08-01-1997 28-07-1998
DE 19826356	A	16-12-1999	DE CN EP JP US	19826356 A1 1239107 A 0964015 A1 2000026492 A 6153723 A		16-12-1999 22-12-1999 15-12-1999 25-01-2000 28-11-2000